

0-737123

*На правах рукописи*

Спиридонова Регина Романовна

**БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИЗОЦИАНАТОВ И  
ЭПОКСИДОВ - МОДИФИКАТОРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

02.00.06 — Высокомолекулярные соединения

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань - 2003

Работа выполнена на кафедре технологии пластических масс  
Казанского государственного технологического университета

**Научный руководитель:** доктор технических наук,  
профессор Архиреев Вячеслав Петрович

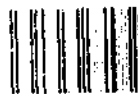
**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
профессор Давлетбаева Ильсия Муллаяновна  
  
доктор технических наук,  
профессор Галимов Энгель Рафикович

**Ведущая организация:** ИОФХ им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН,  
г.Казань

Защита состоится « 10 » декабря 2003 г. в 10<sup>00</sup>  
часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при  
Казанском государственном технологическом университете по адресу:  
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке  
Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 31 октября 2003 г.



\*01136\*

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат технических наук, доцент

Н.А. Охотина

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ\*

Актуальность **темы**. Большое количество работ в области химико-физической модификации полиолефинов (ПО) посвящено изучению влияния индивидуальных компонентов на эффективность модифицирования структуры и свойств полимеров. Модификации же многокомпонентными системами уделяется не столь пристальное внимание. Вместе с тем их использование имеет ряд преимуществ, в частности, возможно взаимное усиление действия компонентов и достижения синергических эффектов или сохранение и поддержание потребительских свойств полимера на необходимом для их эксплуатации уровне при меньших концентрациях модификатора. Однако, несмотря на очевидные преимущества модификации полимеров бинарными смесями, нет достаточного и непротиворечивого ее теоретического обоснования, в частности, такого существенного фактора модификации, как влияние природы взаимодействия компонентов смеси между собой и с полимером.

Таким образом, актуальность исследования явлений синергизма определяется следующими основными факторами:

- относительной неразработанностью проблемы, т.е. отсутствием единой концепции явления синергизма (теорий, механизмов, принципов прогнозирования взаимосвязи «состав смеси - свойство полимера»), несмотря на большое количество работ в этой области и апробированных смесей;
- разрывом между практическими и теоретическими исследованиями, недовершенностью базовых разработок до реального применения в практике получения промышленных крупнотоннажных полимеров (полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и др.);
- штравленностью в основном лишь на рассмотрение термостабильности и часто без согласования с другими характеристиками полимеров;
- единичностью, редкостью и уникальностью синергических эффектов по многим прикладным и технологическим свойствам (исключая термостабильность).

*Цель* данной работы заключается в установлении закономерностей, механизмов и эффективности действия смесей на основе изоцианатов и эпоксидов при модификации ПО.

*Научная новизна* проведенного исследования состоит в установлении механизма взаимодействия ИЗ и ЭП в условиях анионного инициирования и эффективности синергического действия смесей на основе изоцианатов и эпоксидов, обусловленного образованием сополимерного продукта в результате

---

\* В руководстве работой принимал участие к.х.н. Галибеев С.С.

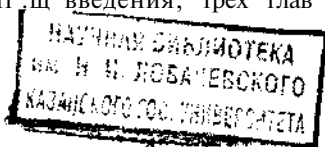
химического взаимодействия компонентов посредством раскрытия изоцианатной группы и оксиранового цикла.

Впервые обнаружены синергические эффекты как по ряду термостабильных характеристик (температура начала окисления, температура окисления, период индукции окисления), так и по эффектам усиления некоторых физико-механических свойств (относительное удлинение) при совместном введении в кристаллические полиолефины (ПП, ПЭ) изоцианатов и эпоксидов в присутствии анионных катализаторов (третичных аминов).

**Практическая ценность** работы состоит в ее направленности на разработку эффективных способов улучшения теплофизических и физико-механических свойств ПО, которые обеспечивают продление срока службы и удешевление изделий из них.

**Апробация работы.** Полученные в работе результаты докладывались на Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, Россия, 1999г.), международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99», (Нижекамск, Россия, 1999г.), Всероссийской конференции «I Кирпичниковские чтения «Деструкция и стабилизация полимеров. Молодые ученые - третьему тысячелетию»» (Казань, Россия, 2000г.), втором Всероссийском Каргинском симпозиуме «Химия и физика полимеров в начале XXI века» (Черноголовка, Россия, 2000г.), Всероссийской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии - НМТ - 2000» (Москва, Россия, 2000г.), Всероссийской конференции «II Кирпичниковские чтения «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений»» (Казань, Россия, 2001г.), IX конференции «Деструкция и стабилизация полимеров» (Москва, Россия, 2001г.), XV Международной научно-технической конференции «Реактив-2002» (Уфа, Россия, 2002г.), конференции «Полимерные композиционные материалы» (Ярославль, Россия, 2002г.), Всероссийской научно-технической конференции «Композиционные материалы в авиастроении и народном хозяйстве» (Казань, Россия, 2002г.), международной конференции «Полимерные материалы'2002» (Халле, Германия, 2002г.), ежегодных научных сессиях Казанского государственного технологического университета (1999, 2000, 2001, 2002гг.). Получен патент РФ и опубликованы статьи в журналах «Прикладная химия», «Пластические массы», «Вестник КГТУ».

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 136 стр., содержит 3 схемы, 49 таблиц и 38 рисунков, перечень литературы из 154 наименований и состоит из введения, трех глав (литературный обзор,



экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка использованной литературы.

*Благодарности.* Автор выражает глубокую и искреннюю признательность доктору педагогических наук, кандидату технических наук, профессору А.М.Кочневу за участие в планировании и обсуждении данной работы, а также кандидату технических наук, доценту А.М.Гумерову за участие в создании математической модели кинетики сополимеризации.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами модификации в работе служили следующие полиолефины (ПО): полипропилен (ПП) марки «Каплей» 01П030 (СТУ 36-13-126-95) производства Московского нефтеперерабатывающего завода и полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15303-003 (ГОСТ 16337-77).

В качестве модификаторов использовались эпоксиды (ЭП): эпихлоргидрин (ЭХГ), эпоксидная смола (ЭД-20), фенолглицидиловый эфир (ФГЭ) и ароматические изоцианаты (ИЗ): 2,4-толуилendiизоцианат (2,4-ТДИ), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) и форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100, содержащий концевые изоцианатные группы.

Модификацию образцов проводили в растворе и расплаве.

Изменения тонкой химической структуры модифицированных ПО изучали методом ИКС на приборе Specord-75 IR. Содержание ненасыщенных связей в ПО определялось по полосам поглощения при 888, 909, 965 см<sup>-1</sup>.

Изучение продуктов взаимодействия модельных реакций проводилось с помощью ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии на приборе «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц для протонов.

Кинетические закономерности реакции сополимеризации эпоксидов и изоцианатов определялись с помощью ИКС ближней области на спектрометре Specord-65 N1R.

Надмолекулярная структура исследовалась с помощью импульсного метода ЯМР, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов, дифференциальной сканирующей калориметрии.

Характеристики термостабильности полученных композиций изучались с помощью установки для определения периода индукции автоокисления и дифференциально-термического анализа.

Реологические, физико-механические и другие характеристики исходных и модифицированных образцов определяли в соответствии с требованиями действующих государственных стандартов.

## 2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОЦИАНАТОВ, ЭНОКСИДОВ И $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

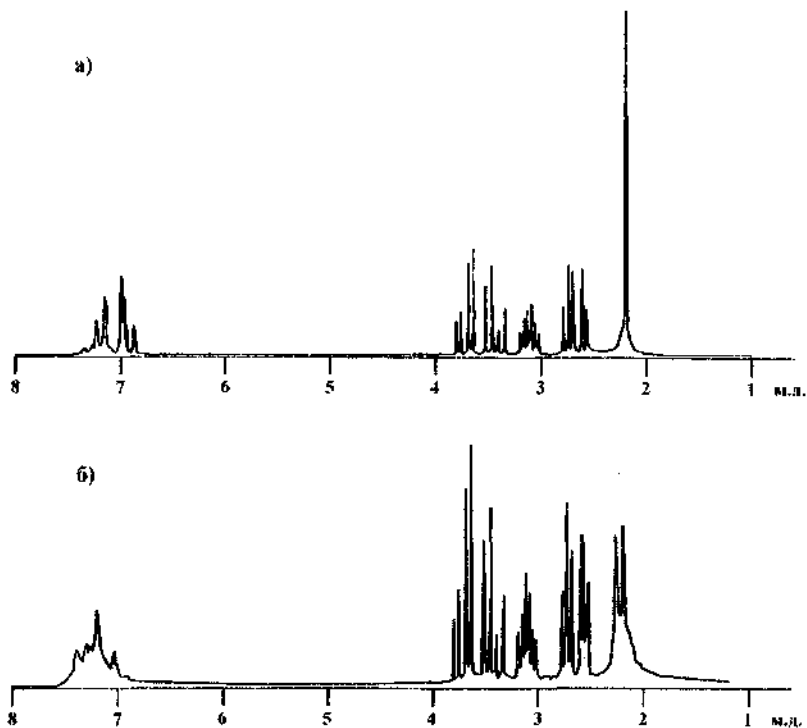
Введение малых (до 2 мас %) количеств смесевой добавки, содержащей ИЗ и ЭП в ПО приводит к достижению синергических эффектов как по термостабильным, так и по физико-механическим характеристикам. Причем наибольшие значения достигаются в том случае, когда в полимер вводится предварительно сополимеризованный до небольших конверсии продукт взаимодействия, образование которого в процессе модификации, очевидно, определяет полученные эффекты. Поэтому для подтверждения сделанного предположения представляло интерес изучить основные закономерности реакции сополимеризации изоцианатов и эпоксидов, а также структуру получаемых соединений.

Для понимания сущности и выяснения причин синергических эффектов исследовались реакции взаимодействия в двойных (ЭП+ИЗ) и тройных (ИЗ+ЭП+ $\alpha$ -олефин) системах, а также изучались свойства получаемых в результате продуктов. Продукты реакции ЭХГ с 2,4-ТДИ представляли собой прозрачные, бесцветные, твердые, хрупкие, неплавкие, не растворяющиеся в органических растворителях вещества. Образцы, полученные при избытке ЭП, характеризовались наличием большого количества непрореагировавшего мономера, что указывает на его частичное участие в реакции. При эквимольных соотношениях и избытке 2,4-ТДИ оба мономера расходовались полностью.

О химических превращениях в процессе взаимодействия 2,4-ТДИ и ЭХГ на ранних стадиях судили по изменениям, происходившим в ближней области ИК-спектров (6300 до 4700  $\text{см}^{-1}$ ). В ходе реакции происходит существенное уменьшение полос поглощения при 5270 и 5330  $\text{см}^{-1}$ , характерных соответственно валентным колебаниям С-О связи в циклических структурах и К=С-связи изоцианатной группы. Появляется новая широкая полоса поглощения в области 4900-4800  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным и деформационным колебаниям ОН-группы и валентным асимметричным колебаниям NH-группы. Не происходит изменения интенсивности при 5375  $\text{см}^{-1}$ , характеризующего 6 обертон валентных колебаний связи С-Cl. Последнее обстоятельство исключает участие хлора в каких-либо химических превращениях.

Исследование реакции с помощью  $^1\text{H}$ -ЯМР приводит к аналогичным выводам. В процессе взаимодействия 2,4-ТДИ и ЭХГ обнаружены значительные изменения в ЯМР-спектрах (рис. 1). Так, при взаимодействии 2,4-ТДИ и ЭХГ происходит уширение триплета в области 7,50-6,75 м.д., связанное с нарастанием молекулярной массы и изменением окружения бензольного кольца. Наблюдается сильное уменьшение интенсивности сигнала при 2,25-2,05 м.д. и его частичное смещение в область 2,50-2,35 м.д.,

которое свидетельствует об участии в реакции  $-NCO$ -группы в ор/ио-положении.



*Рис. 1.  $^1H$ -ЯМР спектры системы ЭХГ:2.4-ТДИ, взятых в мольном соотношении 1:1 до (а) и после (б) проведения реакции в течение 30 мин.*

О расходовании ЭХГ можно судить по изменению отношения интегральных площадей триплетов при 3,80-3,30 м.д., соответствующих протону в метилхлоридной группе ( $-CH_2Cl$ ), и при 3,25-2,95 и 2,60-2,50 м.д., соответствующих протону в группах  $CH$  и  $CH_2$  оксиранового цикла соответственно. Согласно данным, приведенным в табл.1, по мере протекания реакции происходит уменьшение интегральной площади триплетов, соответствующих протонам в эпоксидном кольце.

О химической структуре продукта сополимеризации ИЗ и ЭП судили по данным ИК-спектроскопии средней области (рис.2).

Таблица 1. Изменение отношения интегралов триплетов  $^1\text{H}$ -ЯМР- спектров ЭХГ в процессе его взаимодействия с 2,4-ТДИ

| Время реакции, мин | (3,25-2,95)/(3,80-3,30) | (2,60-2,50)/(3,80-3,30) |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0                  | 0,516                   | 1,029                   |
| 10                 | 0,514                   | 1,020                   |
| 20                 | 0,486                   | 0,971                   |
| 30                 | 0,473                   | 0,947                   |

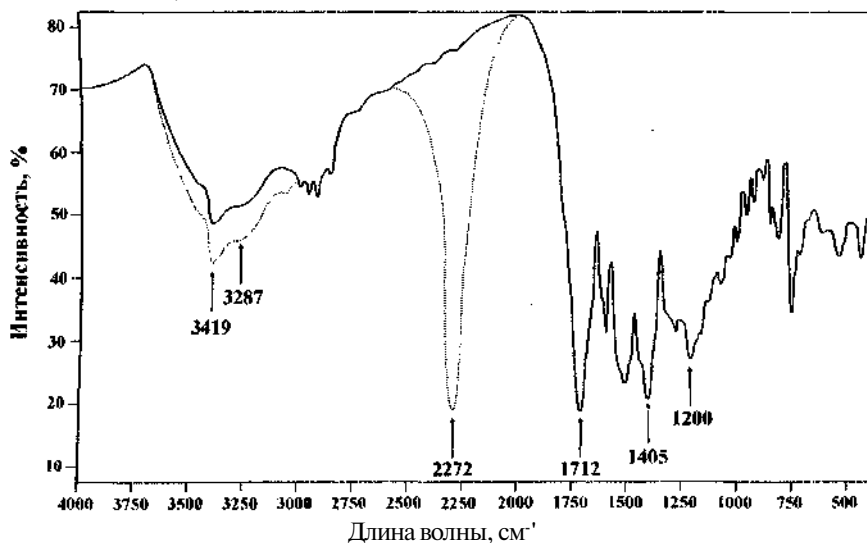


Рис. 2. ИК-спектры продуктов сополимеризации ЭХГ:2,4-ТДИ (мольное соотношение 18:1 (—) и 1:1 (· ·) соответственно).

В ИК-спектрах продуктов реакции обнаруживаются новые полосы, отсутствующие в исходных мономерах: при  $1712\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания карбонильной группы в третичных амидах и в ненасыщенных сложных эфирах),  $1405\text{ см}^{-1}$  (колебания N-C связи в третичных амидах),  $1200\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C-O связи в сложных эфирах),  $3419$  и  $3287\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания NH-группы во вторичных аминах и OH-группы в полимерах соответственно). В то же время, продукты реакции не содержат полос поглощения при  $1270$  и  $865\text{ см}^{-1}$  (колебания C-O связи, характерные для циклических простых эфиров). Кроме того, при избытке ЭХГ не наблюдается полоса при  $2272\text{ см}^{-1}$  (антисимметричные валентные колебания



изоцианатной группы). Наличие же этой полосы при избытке 2,4-ТДИ связано с тем, что происходит значительное увеличение скорости реакции, которая идет с большим тепловыделением, а значит, возрастает скорость побочных реакций, в частности, обрыва цепи. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности полос поглощения при 3287 и 3419 см<sup>-1</sup>.

Изучение кинетики сополимеризации ИЗ и ЭП при эквимольном соотношении показало, что это реакция второго порядка. Значение энергии активации процесса, равное 25 кДж/моль, подтверждает анионный характер реакции. Отрицательное значение энтропии активации (-19,91 Дж/К-моль) указывает на уменьшение в переходном состоянии числа степеней свободы реагирующей системы, то есть реакция идет через образование промежуточного комплекса.

Временные зависимости расходования мономеров при разных мольных соотношениях показали, что реакция сополимеризации 2,4-ТДИ с ЭХГ протекает с гораздо большей скоростью, чем их гомополимеризация (табл. 2).

*Таблица 2. Значения скоростей расходования изоцианатных групп и констант скорости реакции взаимодействия 2,4-ТДИ и ЭХГ при их различных мольных соотношениях*

| Мольное соотношение<br>2,4-ТДИ:ЭХГ | $v$ , моль/(л-сек) | $k \cdot 10^5$ , л/(моль-сек) |
|------------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1,00 : 0,00                        | 0,70               | —                             |
| 10,00 : 1,00                       | 7,66               | 1,66                          |
| 5,00 : 1,00                        | 19,74              | 9,35                          |
| 2,00 : 1,00                        | 3,19               | 3,15                          |
| 0,50 : 1,00                        | 4,08               | 1,76                          |
| 0,25 : 1,00                        | 3,48               | 1,15                          |
| 0,11 : 1,00                        | 2,22               | 0,18                          |
| 0,00 : 1,00                        | 0,00               | —                             |

Для идентификации константы скорости реакции была разработана математическая модель кинетики реакции сополимеризации ИЗ и ЭП. Сравнение экспериментальных и расчетных кинетических кривых показало хорошее совпадение.

С помощью метода Файнемана-Росса были определены константы сополимеризации  $p$  (2,4-ТДИ) и  $r_2$  (ЭХГ) (табл. 3). Полученные данные позволяют говорить о том, что в процессе взаимодействия ТДИ и ЭХГ происходит преимущественно образование чередующихся структур, а при избытке ИЗ по истощении ЭП начинается гомополимеризация первого по активным анионным центрам.

Таблица 3. Константы сополимеризации для системы 2,4-ТДИ—ЭХГ

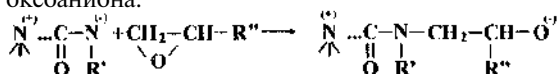
| $r_1$           | $r_2$           |
|-----------------|-----------------|
| $0,24 \pm 0,02$ | $0,13 \pm 0,01$ |

На основании полученных данных можно предположить, что процесс взаимодействия ИЗ и ЭП происходит следующим образом.

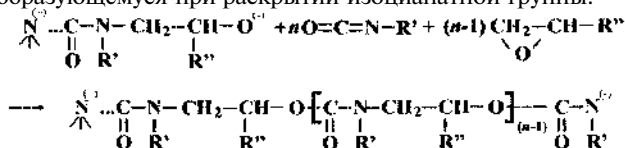
1. Поскольку в условиях проведения данного процесса в присутствии третичных аминов ЭП менее активен в сравнении с ИЗ, на первой стадии, вероятно, происходит нуклеофильное присоединение третичного амина к электрофильному центру изоцианатной группы с образованием квазиаммониевого комплекса:



Сопоставление кинетических закономерностей и спектроскопических данных позволяет предположить, что на второй стадии происходит присоединение ЭП к анионному центру образовавшегося биполярного иона с образованием оксоаниона:

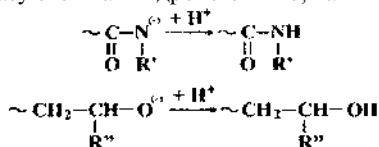


2. Рост цепи в данном случае может осуществляться путем чередующихся актов нуклеофильного присоединения ИЗ к оксоаниону и ЭП к аниону, образуемому при раскрытии изоцианатной группы:



При избытке ИЗ на конце цепи присутствуют блоки, имеющие амидную структуру.

3. Анионные центры могут присутствовать в таких полимеризующихся системах достаточно долгое время. Вместе с тем, в реальных условиях переработки или хранения растущие макроанионы могут вступать в реакции с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, либо участвовать в процессе передачи цепи на мономер. Причем, в зависимости от природы активного центра образуются как гидроксильные, так и аминогруппы.



В данном исследовании с помощью ближней ИК-спектроскопии была подтверждена установленная ранее возможность взаимодействия ИЗ и ЭП с  $\alpha$ -олефинами при температурах выше  $50^{\circ}\text{C}$ . Причем после проведения реакции в течение 4 часов при последовательном повышении температуры от 50 до  $100^{\circ}\text{C}$  происходит полное исчерпание ИЗ и ЭП, взятых в эквимольном соотношении. При этом порядка 30% непредельного мономера не вступает в реакцию.

Таким образом, в реальных процессах модификации ПО может происходить взаимодействие продуктов реакции ИЗ и ЭП по непредельным связям полимера с образованием соответствующих привитых фрагментов и межмакромолекулярных связей. Очевидно, что изменение химической структуры последних, по сравнению с продуктами гомополимеризации ИЗ и ЭП, должно заметно влиять на технологические и эксплуатационные характеристики ПО.

### 3. СИНЕРГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПО ТЕРМОСТАБИЛЬНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ В ПРОЦЕССЕ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ БИНАРНЫМИ СМЕСЯМИ ИЗОЦИАНАТОВ И ЭПОКСИДОВ

При изучении термостабильных свойств ПП, модифицированного смесями ИЗ и ЭП, было обнаружено, что при определенном соотношении

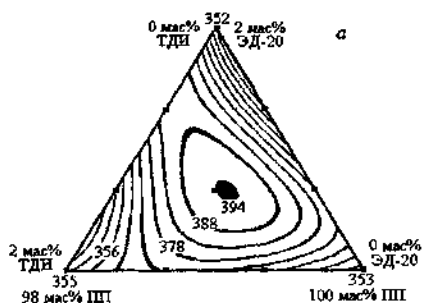


Рис. 3. Линии равного уровня температуры окисления для системы ПП+2,4-ТДИ+ЭД-20

компонентов возможно достижение синергических эффектов. Так, равновесная температура окисления ПП при введении в него смеси, состоящей из 0,67 мас% 2,4-ТДИ и 0,67 мас% ЭД-20, увеличивается на  $41^{\circ}\text{C}$  (рис. 3), а период индукции окисления возрастает на 40 мин. Причем раздельный ввод компонентов модифицирующей смеси не приводит к подобным результатам. Еще большие эффекты наблюдаются при замене в этой системе диановой смолы ЭД-20 на ЭХГ. При этом  $T_{\text{ок}}$  увеличивается на

$55^{\circ}\text{C}$  (рис. 4), а  $T_{\text{н.ок}}$  - на  $79^{\circ}\text{C}$  по сравнению с контрольным образцом.

Обращает на себя внимание и уменьшение скорости окисления при введении данной системы в ПЭВД (рис.5).

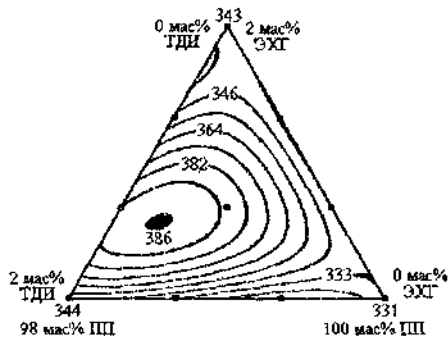


Рис. 4. Линии равного уровня температуры окисления для системы ЛП+2,4-ТДИ+ЭХГ

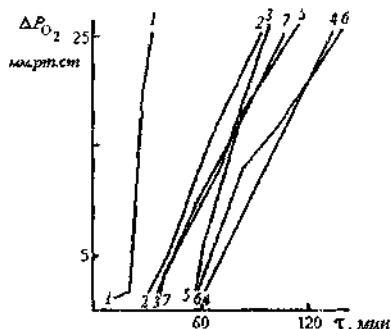


Рис. 5. Кривые автоокисления смеси ПЭВД-2,4-ТДИ-ЭХГ ( $T=180^\circ\text{C}$ ;  $P_{O_2}=300\text{ мм рт.ст.}$ ):  
 1 - ПЭВД; 2 - ПЭВД + ЭХГ (2 мас%);  
 3 - ПЭВД + ЭХГ (1,33 мас%);  
 4 - ПЭВД + ЭХГ (1,33 мас%) + 2,4-ТДИ (0,67 мас%);  
 5 - ПЭВД + ТДИ (0,67 мас%);  
 6 - ПЭВД + ЭХГ (0,67 мас%) + 2,4-ТДИ (0,67 мас%);  
 7 - ПЭВД + 2,4-ТДИ (1,33 мас%)

Таблица 4. Период индукции окисления ПП, модифицированного системой 2,4-ТДИ-ЭД-20

| ПП, мас% | 2,4-ТДИ, мас% | ЭД-20, мас% <sub>0</sub> | $\Gamma_{\text{инд}}$ , мин |
|----------|---------------|--------------------------|-----------------------------|
| 100,00   | —             | —                        | 17                          |
| 98,66    | 0,67          | 0,67                     | 25                          |
| 97,00    | 1,50          | 1,50                     | 66                          |
| 96,00    | 2,00          | 2,00                     | 50                          |
| 93,00    | 3,50          | 3,50                     | 94                          |

При изучении влияния способа ввода компонентов, по совокупности полученных данных, можно говорить о том, что наибольшая эффективность модификации наблюдается при четвертом типе ввода компонентов, когда в расплав ПО вводилась заранее приготовленная смесь модификаторов. В этом

случае, за исключением МДИ, были получены наибольшие значения  $T_{\text{н.ок}}$  и  $T_{\text{нд}}$  (табл.5).

*Таблица 5. Влияние способа ввода компонентов на эффективность стабилизирующего действия ПП\**

| Модификатор<br>0,67 мас% ЭД-20 +<br>+0,67 мас% добавка | Вариант ввода               |                           |                             |                           |                             |                           |                             |                           |
|--|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
|  | I                           |                           | II                          |                           | III                         |                           | IV                          |                           |
|  | $\tau_{\text{нд}}$ ,<br>мин | $T_{\text{н.ок}}$ ,<br>°C | $\tau_{\text{нд}}$ ,<br>мин | $T_{\text{н.ок}}$ ,<br>°C | $\tau_{\text{нд}}$ ,<br>мин | $T_{\text{н.ок}}$ ,<br>°C | $\tau_{\text{нд}}$ ,<br>мин | $T_{\text{н.ок}}$ ,<br>°C |
| Добавка:   |                             |                           |                             |                           |                             |                           |                             |                           |
| МДИ  | 58                          | 283                       | 56                          | 311                       | 47                          | 274                       | 57                          | 245                       |
| СКУ-ПФЛ  | 36                          | 275                       | 52                          | 309                       | ---                         | 290                       | 77                          | 354                       |
| ТДИ  | 53                          | 305                       | 25                          | 394                       | 31                          | 372                       | 62                          | 396                       |

\* I - первым в расплав ПО вводили ИЗ, после 5 мин вальцевания - ЭП; II - первым вводили ЭП, затем через 5 мин — ИЗ; III - одновременно вводили ИЗ и ЭП; IV - в расплав ПО вводили продукт предварительно сополимеризованных в течение 2 ч ИЗ и ЭП.

Для объяснения полученных закономерностей была изучена термостабильность продуктов модельных реакций сополимеризации гексена-1-ЭХГ-2,4-ТДИ, которые вводились в различной последовательности. Наиболее высокие значения температуры термодеструкции, а также 5-ти процентной потери массы наблюдается в образце, полученном по второму варианту. Это может свидетельствовать о более высокой стойкости привитых к макромолекуле ПО эфирных фрагментов по сравнению с амидными.

Исходя из полученных данных можно полагать, что образующиеся в процессе окисления гидроперекисные группировки атомов, обуславливающие реакции вырожденного разветвления, легко взаимодействуют по известным механизмам с изоцианатными и эпоксидными группами, находящимися в прививаемых фрагментах и в межмолекулярных связях. Образующиеся в результате этих реакций пероксикарбаматы и пероксиэфиры распадаются при этом на радикалы, рекомбинация которых приводит к образованию малоактивных продуктов, неспособных вести процесс окисления.

Следует отметить, что время сополимеризации компонентов модифицирующей смеси существенно влияет на их термостабилизирующую активность (табл. 6).

Наибольшие эффекты по увеличению периода индукции достигаются в том случае, когда предварительная сополимеризация идет в течение 1-2 часов. Затем происходит уменьшение стабилизирующего эффекта вплоть

до полного его исчезновения. Наблюдаемый эффект, вероятно, связан с образованием при сополимеризации более активной формы, сохраняющей центры, способные к реакциям как с остаточными ненасыщенными связями в ПО, так и с образовавшимися в процессе окисления гидропероксидами группировками атомов. Количество таких центров при высоких степенях конверсии уменьшается и, как следствие, снижается термостабилизирующий эффект.

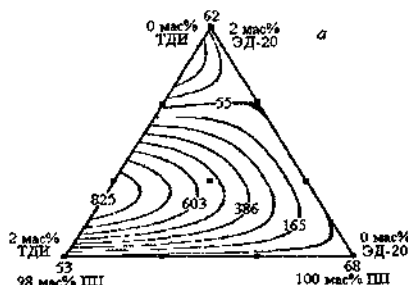
*Таблица 6. Термостабилизирующее действие модифицирующей смеси при различном времени сополимеризации ( $\tau$ ) ее компонентов*

| Система                              | $\tau_{\text{поли}}, \text{мин, при } \tau, \text{ч}$ |    |    |    |     |
|--------------------------------------|---|----|----|----|-----|
|                                      | 0   | 1  | 2  | 3  | 4   |
| ПП+0,67 мас% ЭД-20+0,67 мас% добавка |   |    |    |    |     |
| Добавка: МДИ                         | 46  | 72 | 58 | 47 | --- |
| СКУ-ПФЛ                              | 37  | 59 | 78 | 40 | 18  |

Таким образом, в рассматриваемом случае происходит, очевидно, наложение двух механизмов стабилизации полимеров: дезактивация неперелых связей с одной стороны, и наличие в структуре сополимеров групп, обладающих стабилизирующим действием, с другой.

#### 4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Эффекты усиления были обнаружены не только по термостабильности, но и по эластическим свойствам. Наиболее значительные изменения происходят в относительном удлинении ( $e$ ). Так, только при совместном введении реагентов-модификаторов (ИЗ и ЭП) его абсолютные значения увеличиваются на порядок (рис. 6) при сохранении других физико-механических характеристик. При этом на 20-30°C уменьшается температура хрупкости.



*Рис. 6. Линии равного уровня относительного удлинения для системы ПП+2,4-ТДИ+ЭД-20 при одновременном вводе компонентов*

Такое значительное изменение эластических свойств означает увеличение гибкости цепей полимера в результате модификации. Подтверждением этому является, во-первых, существенное падение времени спин-решетчатой релаксации  $T_x$  (на 83 мс по сравнению с контрольным образцом), а во-вторых, активационного барьера разрушения  $U_0$ . Это может быть связано с образованием привитых фрагментов и межмолекулярных связей полярного характера, находящихся в неполярной аморфной фазе полимера.

О наличии межмолекулярных связей и связанных с ПО привитых структур свидетельствует увеличение доли упругой деформации  $p$  в 2-4 раза по сравнению с немодифицированным полимером и уменьшением вязкой составляющей (табл.7).

Таблица 7. Доля упругой ( $p$ ), вязкоупругой ( $T$ ) и вязкой ( $r^\circ$ ) деформаций в системе ПП+2,4-ТДИ+ЭД-20 при одновременном вводе компонентов

| Модификатор                      | Деформация, % |     |           |
|----------------------------------|---------------|-----|-----------|
|                                  | $p$           | $T$ | $r^\circ$ |
| Исходный ПП                      | 2,8           | 2,4 | 94,8      |
| ПП+1,33мас%2,4-ТДИ+0,67мас%ЭД-20 | 9,2           | 1,8 | 89,0      |

Соответственным образом меняется характер кривых «напряжение-деформация» (рис.7). Если немодифицированный образец характеризуется типичной для кристаллических ПО кривой, то введение в полимер бинарных смесей приближает ее к кривым эластомеров. У модифицированных образцов наблюдается плавное падение напряжения в момент образования шейки. При этом порядок ввода компонентов модифицирующей смеси не оказывает существенного влияния.

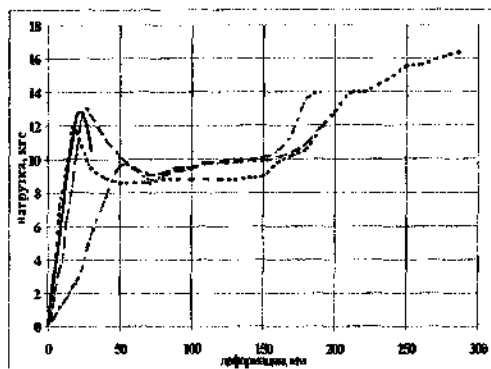


Рис. 7. Кривые «напряжение - деформация» ПП, модифицированного системой 2,4-ТДИ (1,33 мас%) и ЭД-20 (0,67 мас%), при различных порядках ввода:

(————) — исходный, ———— — первым вводится 2,4-ТДИ, — — — — первым вводится ЭД-20, - · - · - совместный ввод модификаторов)

Представляло также интерес изучить и влияние больших концентраций модификаторов на эффективность их действия. С этой целью были получены композиции на основе ПП, содержащие большие (до 7 мас %) добавки. Показано, что их введение положительным образом сказывается на эластических свойствах полимера, однако при этом несколько снижаются прочностные характеристики, что, очевидно, является следствием увеличения дефектности у с ростом концентрации модифицирующей системы. Оно связано с образованием микрогетерогенных включений, представляющих собой сополимер ИЗ с ЭП, химически несвязанный с макромолекулой ПП (табл.8).

*Таблица 8. Корреляция гибкости цепи и дефектности с некоторыми физико-механическими характеристиками ПП, модифицированного бинарной системой на основе 2,4-ТДИ и ЭД-20*

| Содержание компонентов, мас % |         |       | $\sigma_p$ , МПа | $\epsilon$ , % | $U_0$ , кДж/моль | $\gamma$ , моль/м <sup>3</sup> |
|-------------------------------|---------|-------|------------------|----------------|------------------|--------------------------------|
| ПП                            | 2,4-ТДИ | ЭД-20 |                  |                |                  |                                |
| 100,00                        | 0       | 0     | 33,7             | 68             | 11,24            | 0,088                          |
| 98,66                         | 0,67    | 0,67  | 33,8             | 450            | ---              | ---                            |
| 97,00                         | 1,50    | 1,50  | 35,6             | 212            | 9,64             | 0,079                          |
| 96,00                         | 2,00    | 2,00  | 36,0             | 327            | 8,92             | 0,081                          |
| 93,00                         | 3,50    | 3,50  | 33,9             | 424            | 9,01             | 0,092                          |

Структурные изменения в ПО, происходящие в результате модификации, сказываются на изменении реологических параметров. Так, в случае ПП, модифицированного бинарными системами, происходит уменьшение эффективной вязкости, степени неньютоновского поведения «, начала аномальновязкого течения  $B$ , изменение наибольшей ньютоновской вязкое»  $\eta_0$  (табл.9).

*Таблица 9. Некоторые реологические характеристики ПП, модифицированного системой 2,4-ТДИ и ЭД-20*

| Содержание компонентов, мас. % |         |       | $\eta_0$ , 10 <sup>-3</sup> Пас | $n$  |
|--------------------------------|---------|-------|---------------------------------|------|
| ПП                             | 2,4-ТДИ | ЭД-20 |                                 |      |
| 100,00                         | 0,00    | 0,00  | 44,8                            | 0,55 |
| 98,66                          | 1,33    | 0,00  | 46,8                            | 0,59 |
| 98,66                          | 0,00    | 1,33  | 45,2                            | 0,61 |
| 98,66                          | 0,67    | 0,67  | 55,8                            | 0,45 |

Как и в случае термостабильных характеристик при вводе предварительно сополимеризованных компонентов большое влияние на



степень изменения свойств оказывает время сополимеризации ИЗ и ЭП. При больших степенях их превращения модифицирующий эффект практически не проявляется. Характерно, что практически во всех случаях при введении бинарной смеси модификаторов в ПП по сравнению с композициями, модифицированными индивидуальными соединениями, растет вязкость расплава. Характеристическая вязкость при этом симбатно возрастает. Эти эффекты не удивительны, так как образующиеся пространственные структуры должны затруднять течение макромолекул. Однако следует обратить внимание, что падение ПТР происходит до уровня контрольного образца, поэтому оно не должно привести к ухудшению перерабатываемости модифицированных смесями композиций.

## ВЫВОДЫ

1. Проведена модификация кристаллических ПО (ПП и ПЭВД) смесями ИЗ и ЭП. Обнаружено, что использование бинарных систем приводит к проявлению синергических эффектов как по термостабильности, так и по эластическим свойствам.

2. На основе анализа основных кинетических закономерностей кинетики предложен механизм сополимеризации ИЗ с ЭП в условиях анионного инициирования. Показано, что в процессе взаимодействия образуются преимущественно сополимеры с чередующимися звеньями.

3. Разработана математическая модель кинетики реакции сополимеризации ИЗ и ЭП. Выполнена идентификация констант скоростей химической реакции. Сопоставление экспериментальных и расчетных кинетических кривых показало хорошее совпадение.

4. На основании изучения модельных реакций «ИЗ+ЭП+а-олефин» установлено, что в реальных процессах модификации ПО может происходить взаимодействие продуктов реакции ИЗ и ЭП по непредельным связям полимера с образованием как привитых фрагментов, так и межмолекулярных связей.

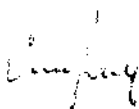
5. Показано, что механизм стабилизации ПО имеет превентивный характер, заключающийся в дезактивации остаточных непредельных связей полимера с одной стороны, и с наличием в структуре сополимера непрореагировавших изоцианатных и эпоксидных групп, легко разрушающих по известным механизмам центры окисления (гидроперекисные, карбоксильные и другие группировки атомов с подвижным атомом водорода) - с другой.

6. Обнаружено, что при сохранении основных прочностных характеристик имеет место значительное улучшение эластических свойств модифицированных бинарными смесями ПО, а также морозостойкости.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. О влиянии природы низкомолекулярных добавок на эффективность химической модификации полиолефинов / С.С.Галибеев, К.Г.Четвериков, Р.Р.Шкаликова, А.М.Кочнев // Деп. рукопись. №2847-В99 от 16.09.99. Деп. в ВИНТИ.
2. Полимерная композиция / С.С.Галибеев, В.П.Архиреев, А.М.Кочнев, Р.Р.Шкаликова // Патент РФ №2177012. - Бюл. № 35. 2001.
3. Исследование явлений синергизма в процессе модификации полипропилена смесями изоцианатов и эпоксидов / Р.Р.Шкаликова, С.С.Галибеев, А.М.Гафаров и др. // IX конф. «Деструкция и стабилизация полимеров»: Тез. докл. - Москва, 2001. - С.224.
4. Die synergischen Erscheinungen bei der Polyolefinenmodifikation von isozyanat- und Epoxymischungen / S.S.Galibeev, R.R.Spiridonova, A.M.Kotschnev, D.N.Tschernova // Internationale Fachtagung "Polymerwerkstoffe'2002": Vortrage - Halle, Germany, 2002. - P.125-128.
5. Спиридонова Р.Р., Чернова Д.Н., Кадырова И.Н. Влияние порядка ввода компонентов бинарной смеси на основе изоцианатов и эпоксидов на эффективность модификации полиолефинов // XV Международная практическая конф.: Матер, конф. -Уфа. 2002. — С. 131-133.
6. Синергические явления при модификации полиолефинов смесями изоцианатов и эпоксидов / Р.Р.Спиридонова, С.С.Галибеев, А.М.Кочнев, В.П.Архиреев // ЖПХ. - 2002. -Т.76, вып. 2. -- С.298-303.
7. Изучение термостабильности полиолефинов, модифицированных бинарными системами на основе диаминов / Р.Р.Спиридонова, С.С.Галибеев, А.М.Кочнев и др. //Вестник КГТУ. - 2002. -№1-2. -С.158-162.
8. Химическая модификация полиолефинов бинарными смесями / С.С.Галибеев, А.М.Кочнев, Р.Р.Спиридонова, А.М.Гафаров // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл.- Казань, 2003.-Т.3.-С.88.
9. Модификация полипропилена бинарными смесями химически активных соединений / С.С.Галибеев, А.М.Кочнев, Р.Р.Спиридонова и др. // Пласт, массы. -2003. - №8. - С. 17-19.

Соискатель



Р.Р. Спиридонова

Заказ № 312

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ 420015, г.Казань, ул. К.Маркса, д.68